

I- (WPAT)  
ACCESSION NUMBER 91-133894/19  
SECONDARY ACCESSION C91-057690  
XRPX N91-102860  
TITLE Coating substrates with optical layers using plasma induced CVD - inside glass tube in which flow of active gas is controlled by shape of substrate holder or ancillary cylindrical sections  
L03 P81 V07  
DERWENT CLASSES (PHIG ) PHILIPS PATENTVERWALTUNG GMBH  
PATENT ASSIGNEE LYDTIN H. RITZ A  
INVENTORS  
PRIORITY 89.10.28 89DE-3936016  
NUMBERS 1 patent(s) 1 country(s)  
PUBLICATION DETAILS DE3936016 A 91 05 02 \* (9119)  
APPLICATION DETAILS 89DE-3936016 89 10 28  
SECONDARY INT'L. CLASS. C03C-017/24 C23C-016/50 G02B-006/10  
ABSTRACT DE3936016 A

Method of producing optical layers on flat substrate consists of coating the substrate in a glass tube whose gas flow channel is restricted by the shape of the substrate holder (1) and/or other cylindrical sections (5).

USE/ADVANTAGE - Producing flat wave conductors made of SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GeO<sub>2</sub>, and mixtures of them. By controlling the gas flow path, the homogeneity of the coating is made more uniform due to a more uniform growth process on the flat substrate surface. (8pp Dwg.No.1/9)

IMAGE FILENAME

WPB2VBAT.GIF

SS 2?

prt sel pn

TERMS 1 THRU 1 ADDED TO DEFAULT SEL LIST.

SS 2?

file inpd,fsel 1

ELAPSED TIME ON WPAT: 0.02 HRS.

YOU ARE NOW CONNECTED TO INPADOC

COVERS 1968/1973 THRU WEEKLY UPDATE (9923)

FAMILY SEARCH FEE REDUCED TO \$12.00 - SEE NEWSDOC N283

FAMILY SEARCH FOR PATENT NUMBER 'DE3936016'. THE SURCHARGE IS \$12. DO YOU WISH TO CONTINUE? (Y/N)

Y

SS 1 RESULT (1)



㉑ Anmelder:  
Philips Patentverwaltung GmbH, 2000 Hamburg, DE

㉒ Erfinder:  
Lydtin, Hans, Dr., 5190 Stolberg, DE; Ritz, Arnd, Dr.,  
5142 Hückelhoven, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung optischer Schichten auf planaren Substraten

Auf planaren Substraten (2), die in einem Glasrohr (3) fixiert sind, wird schichtweise Glas abgeschieden, indem ein reaktives Gasgemisch bei einem Druck zwischen 1 und 30 hPa von einer Gaseintrittsseite aus durch das auf eine Temperatur zwischen 250 und 1200°C erwärmte Glasrohr geleitet wird, während im Innern des Glasrohres ein Plasma zwischen zwei Umkehrpunkten hin- und herbewegt wird. Die Beschichtung wird in einem Gaskanal (4) mit mindestens einer zur Flußrichtung des Gasgemisches parallelen planaren Begrenzung (1) durchgeführt.

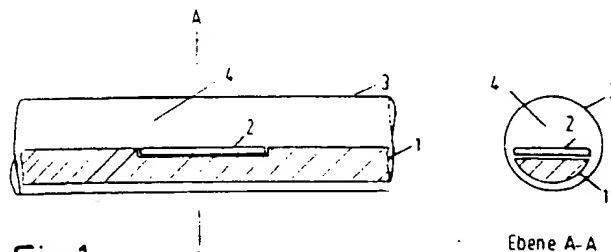


Fig.1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung optischer Schichten auf planaren Substraten, bei dem auf den in einem Glasrohr fixierten Substraten schichtweise Glas abgeschieden wird, indem ein reaktives Gasgemisch bei einem Druck zwischen 1 und 30 hPa von einer Gaseintrittsseite aus durch das auf eine Temperatur zwischen 250 und 1200°C erwärmte Glasrohr geleitet wird, während im Innern des Glasrohres ein Plasma zwischen zwei Umkehrpunkten hubweise hin- und herbewegt wird.

Die optische Nachrichtenübertragung benötigt neben Lichtleitfasern als Übertragungsmedien vor allem aktive und passive optische Komponenten zur Informationsverteilung und -verarbeitung.

Passive optische Komponenten sind z. B. Verzweiger, Koppler, Multiplexer, Demultiplexer. Aktive Komponenten sind z. B. Laser, Detektoren, Modulatoren, Schalter. Solche Bauteile können in verschiedenen Bauformen hergestellt werden, z. B. mikrooptische Bauform, faseroptische Bauform, planar optische Bauform und optoelektronisch integrierte Bauform.

Passive optische Komponenten werden hauptsächlich in den beiden erstgenannten Bauformen hergestellt. Diese Bauformen scheiden aber wegen der aufwendigen feinmechanischen Bearbeitungsschritte und des empfindlichen Aufbaus für eine Massenproduktion billiger Komponenten für Ortsnetze praktisch aus. Hier werden Herstellungsverfahren benötigt, die durch Abscheidung optischer Materialien, gegebenenfalls in Verbindung mit Lithographieverfahren, in einem Durchgang viele Komponenten liefern, ähnlich der Herstellung elektronischer Schaltkreise.

Materialien, die typischerweise zur Herstellung (passiver) planarer Wellenleiter Verwendung finden, sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{GeO}_2$  sowie Mischungen und Dotierungskombinationen dieser Stoffe. Die Schichtdicken liegen zwischen etwa 1 µm und etwa 20 µm, je nach angestrebter Modenstruktur.

Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung solcher dielektrischer Materialien ist das bisher hauptsächlich zur Lichtleitfaserherstellung eingesetzte PCVD-Verfahren (plasma-activated chemical vapour deposition).

Ein Problem, das bei der Beschichtung von planaren Substraten in einem zylindrischen Rohrreaktor, wie er bei der Lichtleitfaserherstellung verwendet wird, auftritt, ist die Entstehung von Schichtdickeninhomogenitäten in Richtung senkrecht zur Reaktorachse.

Eine Ursache dieser Inhomogenität bei der Störung der Rotationssymmetrie durch eingebrachte planare Substrate ist die Diffusionsbegrenztheit des Wachstumsprozesses bei der plasmaaktivierten CVD. Ziel der Erfindung ist es, durch geeignete Ausgestaltung des Reaktors diese Inhomogenität weitestmöglich zu reduzieren oder zu beseitigen.

Verfahren zur PCVD-Beschichtung von Substraten in Rohrreaktoren ohne spezielle Maßnahmen zur Vermeidung von Inhomogenitäten sind an sich bekannt, z. B. aus EP-A-01 93 248.

Dabei werden Dotierungsmittel enthaltende Schichten durch Abscheidung aus der Gasphase auf einem Substrat hergestellt. Die Abscheidung aus der Gasphase kann physikalisch (Aufdampfen) oder chemisch (CVD-Verfahren) erfolgen. Besonders vorteilhaft ist wegen der niedrigen Substrattemperatur das aus "Topics in Current Chemistry" 89 (1980) 107-131 bekannte

PCVD-Verfahren. Dabei wird eine Quarzglasplatte in eine zur Innenbeschichtung von Quarzglasrohren geeignete PCVD-Vorrichtung gebracht und in einem Rohr fixiert. Das Innere des Rohres wird auf die übliche Weise mit fluordotiertem Quarzglas beschichtet, wobei am Ort der eingebrachten Quarzglasplatte statt der Oberfläche des Rohres eine Seite der Platte mit dotiertem Quarzglas beschichtet wird.

Aus DE-A-35 20 813 ist ein Verfahren zur Herstellung eines integrierten optischen Lichtwellenleiters bekannt, bei dem der Lichtwellenleiter aus Glas zusammengesetzt wird, welches in einer ersten Schicht auf einem Substrat durch chemische Beschichtung aus der Dampfphase aufgebracht wird. Bei Bedarf wird in einem weiteren Prozeßschritt eine zweite Schicht mit niedrigerem Brechungsindex als dem der ersten Schicht aufgebracht, die als Deckschicht für den Wellenleiter dient. Die chemische Reaktion zum Bewirken des Aufdampfprozesses wird mittels eines Plasmas ausgelöst, das in einer Reaktionszone durch eine Mikrowellenresonanzkammer erzeugt wird, wobei dieser Kammer Leistung von einem Mikrowellengenerator zugeführt wird. Das Substrat wird so befestigt, daß es dem Inneren eines Reaktionsrohres ausgesetzt ist, durch welches sich ein inneres perforiertes Rohr erstreckt und welches innerhalb eines äußeren Rohres befestigt ist. Ferner werden Reaktionsdämpfe in einem Trägergas und Sauerstoff in das Reaktionsrohr durch Perforationen in dem inneren perforierten Rohr eingeführt, wobei der Druck in dem Reaktionsrohr auf ungefähr 13 hPa gehalten wird. Die Mikrowellenleistung und die Flußraten zur Erzeugung einer Plasmasäule werden über zumindest einen von dem Substrat eingenommenen Bereich gesteuert, während das Substrat erwärmt wird, zur Auslösung der chemischen Reaktion und zum Ausführen des Aufdampfens einer Glasschicht auf dem Substrat. Es kann jede gewünschte Anzahl von Substraten innerhalb der Vorrichtung angeordnet werden, wenn die Länge der Rohre entsprechend eingestellt wird.

Die Ausgestaltung dieses bekannten Verfahrens mit den Charakteristiken:

1. Das Plasma überdeckt gesamten Substratbereich,
2. Über dem gesamten Substratbereich verteilte Zuführung der Reaktionsgase mittels perforiertem Innenrohr,
3. Reaktion in einem Außenrohr und Sammlung der Reaktionsendprodukte entlang dieses Außenrohrs bedingt einige Probleme.

Es ergeben sich Toträume für den Gasfluß, die ein schnelles Umschalten zwischen verschiedenen Materialsystemen und damit die Erzeugung feiner Schichtstrukturen behindern.

Das Ansammeln von Endprodukten entlang des Reaktorrohres sowie die einseitige Einspeisung von Mikrowellenleistung bewirken eine unerwünschte Änderung der Reaktionsbedingungen über die Länge des Substratbereiches.

Aus DE-A-37 21 636 ist ein Quarzglasreaktor für MOCVD-Anlagen mit einem Reaktionsgefäß, das von dem bzw. den Reaktionsgasen durchströmt wird, und in dem die Substrate derart angeordnet sind, daß eine Hauptoberfläche in etwa parallel zur Strömungsrichtung ist, bekannt. MOCVD bedeutet CVD mit metallorganischen Verbindungen. Bei derartigen Reaktoren bildet sich eine Diffusionsgrenzschicht zwischen der Reak-

tionsgas-Strömung und den Substraten aus, deren Abstand von der Substratoberfläche mit wachsendem Abstand vom Eintrittsseitigen Ende des Reaktionsgefäßes zunimmt. Hierdurch wird die Homogenität der erzeugten Schichten verschlechtert. Das Problem der Diffusionsgrenzschicht, deren Abstand in Strömungsrichtung zunimmt, kann dadurch gelöst werden, daß die Reaktionsgase mit hoher Strömungsgeschwindigkeit an den Substraten vorbeiströmen. Hierdurch erhält man eine Grenzschicht, die nahezu parallel und mit geringem Abstand zur Hauptoberfläche der Substrate verläuft. Ferner sollte dann mit niedrigen Drücken gearbeitet werden. In den bekannten Reaktoren mit rundem Querschnitt ist es laut DE-A-37 21 636 nicht ausreichend, die Strömungsgeschwindigkeit zu erhöhen sowie gegebenenfalls den Totaldruck zu erniedrigen, da dann Wirbelungen etc. auftreten, durch die die Bildung homogener Mischkristallschichten verhindert wird. Um bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten sowie gegebenenfalls niedrigen Drücken homogene Strömungsverhältnisse zu erzielen, weist das Reaktionsgefäß gemäß DE-A-37 21 636 wenigstens in dem Bereich, in dem die Reaktionsgase strömen, einen rechteckigen Querschnitt auf. Hierdurch werden gleiche Strömungsverhältnisse über die Querabmessung der Substrate erreicht. Da rechteckige Rohre aus Quarzglas wenig stabil gegen Druckunterschiede, wie sie beim Evakuieren des Rohres auftreten, sind, ist ein Schutzrohr vorgesehen, das das Reaktionsgefäß umgibt.

Jedoch ist zu erwarten, und dies wird durch Experimente bestätigt, daß die dort für das MOCVD-Verfahren angestellten Überlegungen nicht auf das PCVD-Verfahren anwendbar sind.

Der Unterschied liegt in den gänzlich verschiedenen Anregungsmechanismen beider Prozesse. Bei dem MOCVD-Prozeß wird ein Strom von Reaktionsgasen über den Substratbereich geleitet. Teilchen der Ausgangsmaterialien diffundieren aus diesem Gasstrom durch die ruhende Diffusionsgrenzschicht bis zur heißen Substratoberfläche. Auf oder nahe der Oberfläche wird die schichterzeugende Reaktion thermisch initiiert. Der eingeleitete Strom von Reaktionsgasen verarmt also immer mehr an Ausgangsstoffen über die Länge des Substratbereiches.

Um Wachstumsunterschiede über den Substratbereich klein zu halten, darf nur wenig Gas aus dem Strom entnommen werden. Der größte Teil verläßt den Substratbereich ungenutzt.

Beim PCVD-Prozeß werden die eingeleiteten Reaktionsgase beim Eintritt in den Plasmabereich abrupt und nahezu 100%ig angeregt. Die angeregten Teilchen diffundieren zur Substratoberfläche und bilden die Beschichtung. Die Gasphase wird innerhalb des Plasmas in einer Zone, deren Länge klein gegen die Länge des Substratbereiches ist, vollständig von kondensierbaren Anteilen entleert.

Eine homogene Beschichtung über die Länge des Substratbereiches wird durch die eingangs erwähnte Hin- und Herbewegung des Plasmas erreicht. Der Schichtdickenverlauf über die Querabmessung des Substrates wird durch die sich im Reaktor ergebenden Strömungs- und Diffusionsprofile bestimmt.

Aufgabe der Erfindung ist es, das eingangs genannte PCVD-Verfahren zur Beschichtung von planaren Substraten derart zu modifizieren und anzupassen, daß Schichtinhomogenitäten vermieden oder verringert werden.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht erfindungsgemäß

darin, bei einem Verfahren der eingangs genannten Art die Beschichtung in einem Gaskanal mit zumindest einer zur Flußrichtung des Gasgemisches parallelen planaren Begrenzung durchzuführen.

Die Erfindung geht von dem Gedanken aus, in einem Rohrreaktor, wie er beispielsweise bei der Lichtleiterherstellung verwendet wird, eine planare Flußbegrenzung zu erzeugen.

Die Substrate befinden sich vorzugsweise auf oder in einer der planaren Begrenzungen, d. h. die planaren Begrenzungen dienen als Substrathalter.

Der zur Gasführung dienende Gaskanal wird vorzugsweise durch Einbringen von Formkörpern in das Glasrohr im Bereich des Substrates bzw. des Substrathalters verändert. Dabei wird die Querschnittsform des Gaskanals durch die Formkörper derart gestaltet, daß sich auf dem Substrat eine Schicht mit homogenem Dickenprofil ergibt.

Bei Ausgang von einem zylindrischen Rohrreaktor werden zur planaren Begrenzung als Formkörper vorzugsweise Zylinder mit kreisabschnittförmigem Querschnitt in das Glasrohr eingebaut, wobei die Formkörper durch Längsschnitte aus Kreiszyklindern gebildet werden, deren Radius nur geringfügig kleiner als der Innenradius des Glasrohres ist. Die Höhe der Zylinderabschnitte ist kleiner als der Radius der Kreiszyklinder.

Der Zylinderabschnitt, der das/die Substrat/e aufnehmen soll, also als Substrathalter dienen soll, erhält vorzugsweise einen rechteckigen Einschnitt zur Aufnahme der Substrate, so daß bei eingelegtem Substrat eine glatte Oberfläche entsteht, die an den Stoßpunkten keine wesentlichen Störungen des Gasflusses hervorruft. Dabei ist es vorteilhaft, die gesamte Zylinderlänge vor und hinter den Substraten mit eingelegten Platten auszulegen, um allen Flächenelementen der beschichteten Teile eine gleiche thermische Ankopplung an den Reaktor zu geben. Dadurch werden hohe Temperaturgradienten und daraus resultierende Flußanomalien verhindert.

Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Beschichtung planarer Substrate besteht darin, das Glasrohr mit den planaren Substraten in Wandnähe auszulegen, so daß die Zylindergeometrie des Flusses nur wenig gestört wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine Beschichtungslänge, die den vollen Hub der Beschichtungsbank ausnutzt, da die Substrate parallel zur Rohrachse angeordnet werden können.

Ausführungsformen der Erfindung sind in einer Zeichnung dargestellt und werden im folgenden näher beschrieben.

In der Zeichnung zeigen

Fig. 1 bis 5 Reaktorgeometrien mit planaren Substraten in perspektivischer Darstellung und/oder im Schnittbild, und

Fig. 6 bis 9 Schichtdickenprofile erfindungsgemäß hergestellter Schichten in Diagrammen, in denen die Schichtdicke  $d$  (in Nanometer) über der Länge  $l$  (in Millimeter) aufgetragen ist.

Wird ein wie oben beschriebener vorbereiteter Substrathalter 1 mit einem eingelegten Substrat 2 in ein Rohr 3 eingefügt, ergibt sich ein Gaskanal 4 mit einer planaren Begrenzung (siehe Fig. 1). Wird durch Abstandshalter (nicht dargestellt) ein zweiter Zylinderabschnitt 5 mit seiner planaren Fläche parallel zu und dem Substrat 2 gegenüber eingelegt, ergibt sich ein rechteckförmiger Gaskanal 6 mit durch die Abschnittshöhe und Abstandshalterbreite vorwählbarem Breite-zu-Höhe-Verhältnis (siehe Fig. 2).

In Fig. 3 ist ausgehend von einem rechteckigen Reaktorrohr 7, in dem sich ein Substrat 2 auf einer planaren Begrenzungsfläche befindet, eine Beschichtungsgeometrie dargestellt, in der ein Formkörper 8 zum Ausgleich der vorgenannten Strömungs- und Diffusionsprofile benutzt wird.

Zur Verdeutlichung der Wirkung von Formkörpern sind in den Fig. 6 und 7 gemessene Schichtdickenprofile in Querrichtung der Substrate aus Beschichtungen mit den Reaktorgeometrien aus Fig. 1 (Profil Fig. 6) und Fig. 3 (Profil Fig. 7) dargestellt. Die Prozeßbedingungen für diese Beschichtungen sind weiter unten im Ausführungsbeispiel angegeben.

Fig. 6 zeigt eine Schichtdickenverteilung, die entsprechend den Strömungs- und Diffusionsverhältnissen im Reaktor gemäß Fig. 1 eine nahezu parabelförmige Dickenzunahme vom Rand zur Substratmitte besitzt.

Es sehr ähnliches Profil ergibt sich in einem Reaktor nach Fig. 3 ohne Einsatz eines Formkörpers. Durch Einfügen eines Formkörpers nach Fig. 3 kann die Überhöhung der Schichtdicke in der Substratmitte sogar überkompensiert werden, wie das zugehörige Profil (Fig. 7) zeigt.

In Fig. 4 ist ein Reaktor dargestellt, der so ausgelegt ist, daß die in Fig. 6 und 7 sichtbaren Randeffekte vermieden werden.

In einen Substrathalter 1 ist ein planares Substrat 2 bündig eingelegt und bildet eine ebene Begrenzung eines Gaskanals 4. Ein Formkörper 8 sorgt für die nötige Strömungsanpassung. Umschlossen ist die gesamte Anordnung von einem rechteckförmigen Reaktorrohr 7. Die angepaßte Form des Gaskanals 4 ergibt das in Fig. 8 dargestellte Schichtdickenprofil (d und l in willkürlichen Einheiten).

Fig. 5 zeigt ein Rohr 2, das in Wandnähe mit planaren Substraten 9, 10, 11, 12, 13 ausgelegt ist.

#### Ausführungsbeispiel

In ein Quarzrohr 3 von etwa 2 m Länge und 12,8 mm Innendurchmesser wird ein Zylinderabschnitt 1 (Substrathalter) (Ausgangszylinder 12,5 mm Durchmesser) von 30 cm Länge eingefügt, wie oben beschrieben.

In einen Einschnitt des Substrathalters 1 wird ein Quarzsubstrat 2 ( $200 \times 12,5 \times 1 \text{ mm}^3$ ) eingelegt, vgl. Fig. 1. Durch den Gaskanal 4 wird ein Gemisch der Ausgangsgase Ar,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$  mit einem Gesamtfluß von etwa 20 sccm bei einem Druck von etwa 10 hPa geleitet. Bei einer Substrattemperatur im Bereich um  $350^\circ\text{C}$  wird mit einer Mikrowellenleistung von 200 W im Reaktor ein Plasma aufrechterhalten. Dieses Plasma wird mit einer Hublänge von etwa 60 cm vollständig über Substrathalter und Substrat hin- und herbewegt, wobei schichtweise eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf das Substrat aufgebracht wird.

Die nach 200 Einzelhuben resultierende Schicht hat einen Brechungsindex von 2,48 bei einer Lichtwellenlänge von 647 nm und das in Fig. 9 abgebildete Schichtdickenprofil über die Längsausdehnung des Substrates, also in Richtung des Gasstromes.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung optischer Schichten auf planaren Substraten, bei dem auf den in einem Glasrohr fixierten Substraten schichtweise Glas abgeschieden wird, indem ein reaktives Gasgemisch bei einem Druck zwischen 1 und 30 hPa von

einer Gaseintrittsseite aus durch das auf eine Temperatur zwischen  $250$  und  $1200^\circ\text{C}$  erwärmte Glasrohr geleitet wird, während im Innern des Glasrohres ein Plasma zwischen zwei Umkehrpunkten hubweise hin- und herbewegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung in einem Gaskanal mit zumindest einer zur Flußrichtung des Gasgemisches parallelen planaren Begrenzung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Substrate auf oder in einer der planaren Begrenzungen befinden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Gasführung dienende Gaskanal durch Einbringen von Formkörpern in das Glasrohr im Bereich des Substrates bzw. eines Substrathalters verändert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur planaren Begrenzung als Formkörper Zylinder mit kreisabschnittförmigem Querschnitt in das Glasrohr eingebaut werden, wobei die Formkörper durch Längsschnitte aus Kreiszyklindern gebildet werden, deren Radius nur geringfügig kleiner als der Innenradius des Glasrohres ist, wobei die Höhe der Zylinderabschnitte kleiner als der Radius der Kreiszyklinder ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper, der das/die Substrat/e aufnehmen soll, einen rechteckigen Querschnitt zur Aufnahme der Substrate enthält.

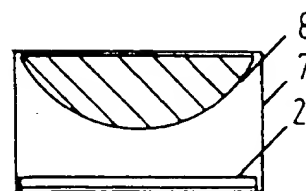
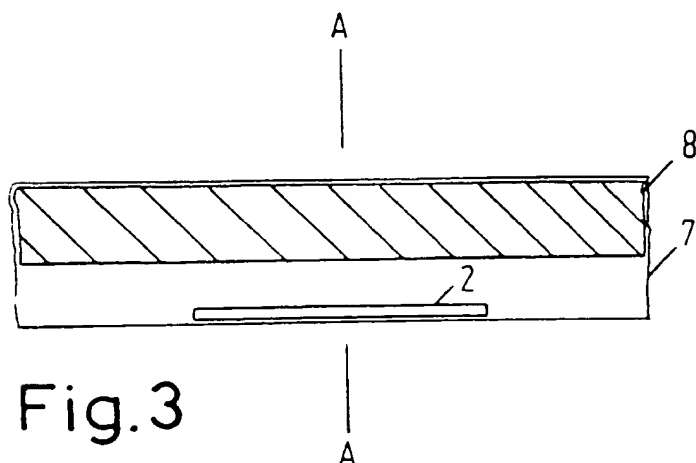
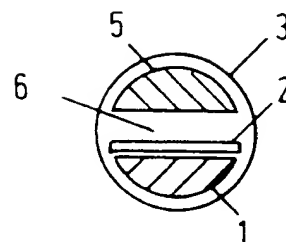
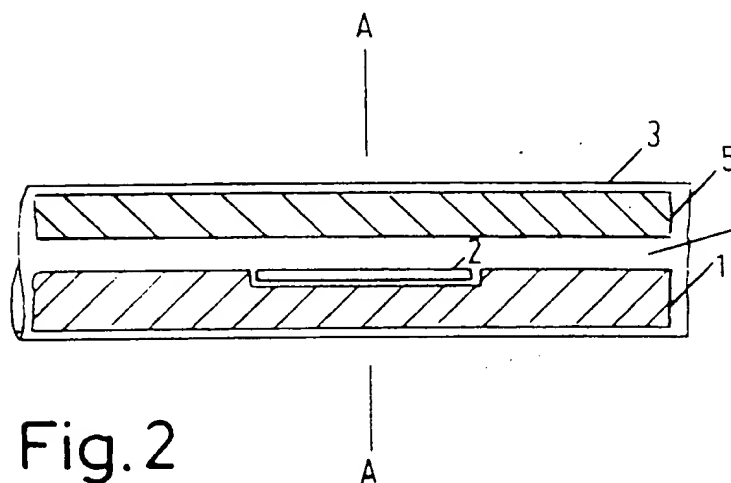
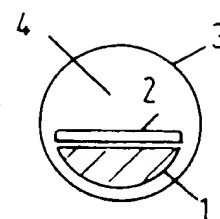
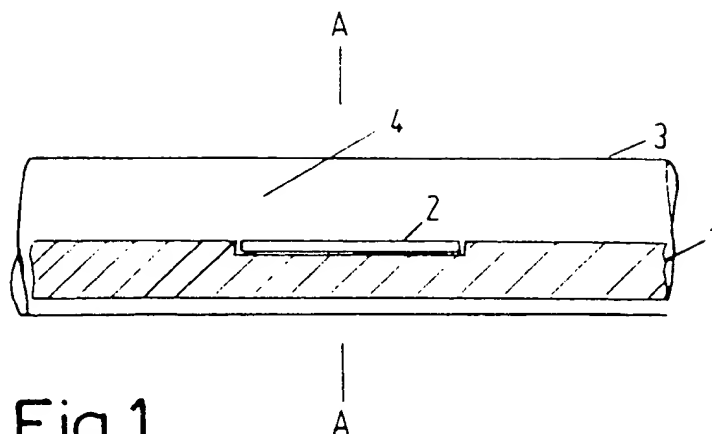
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Formkörperlänge vor und hinter den Substraten mit eingelegten Platten ausgelegt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glasrohr mit den planaren Substraten in Wandnähe ausgelegt wird.

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---



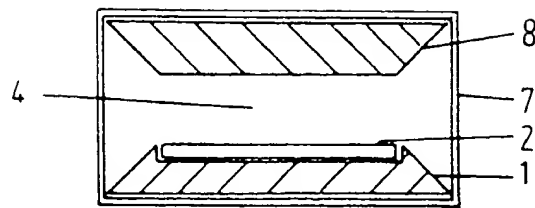


Fig. 4

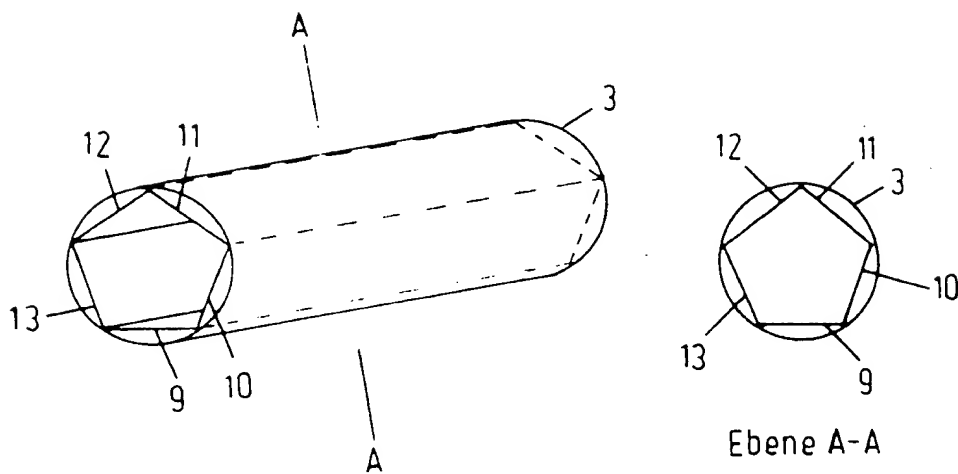


Fig. 5

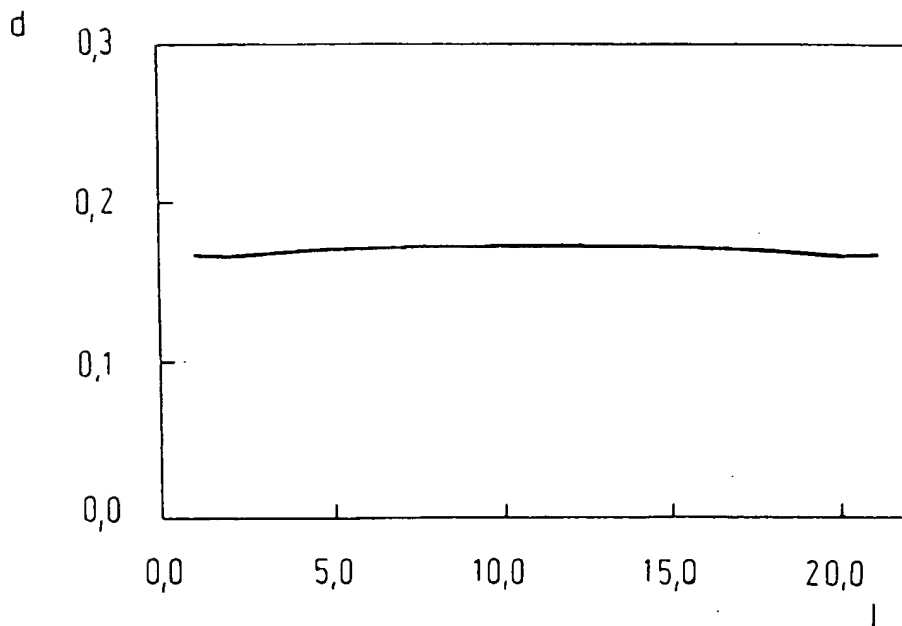


Fig. 8

$d$  [nm]

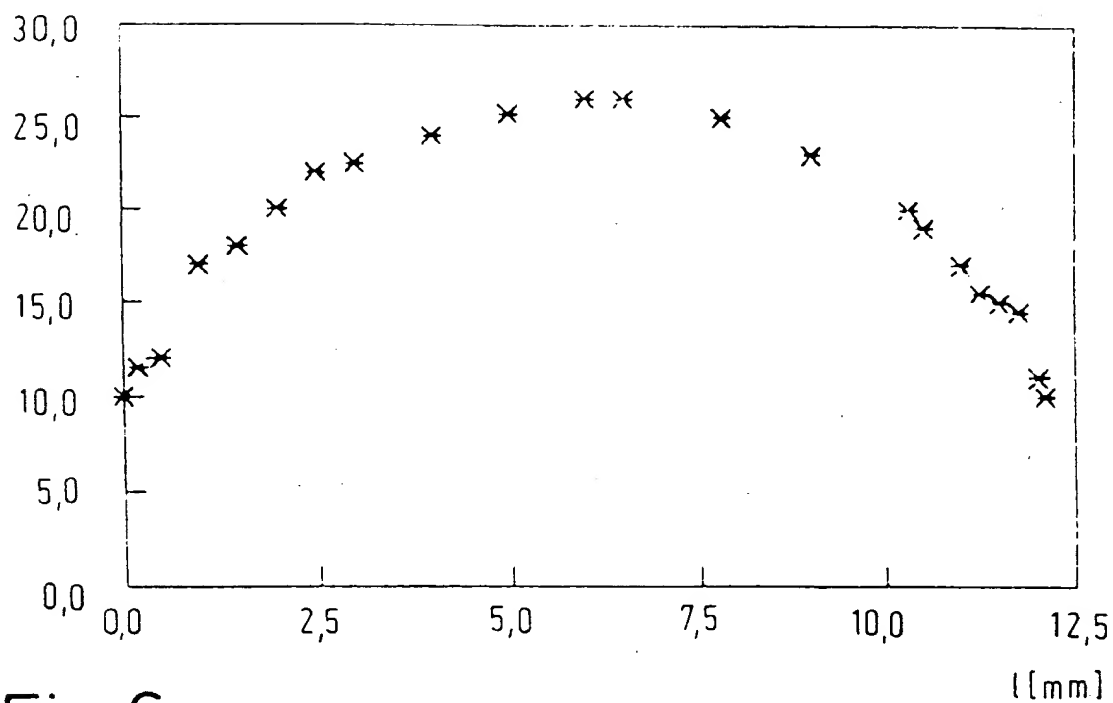


Fig. 6

$d$  [nm]

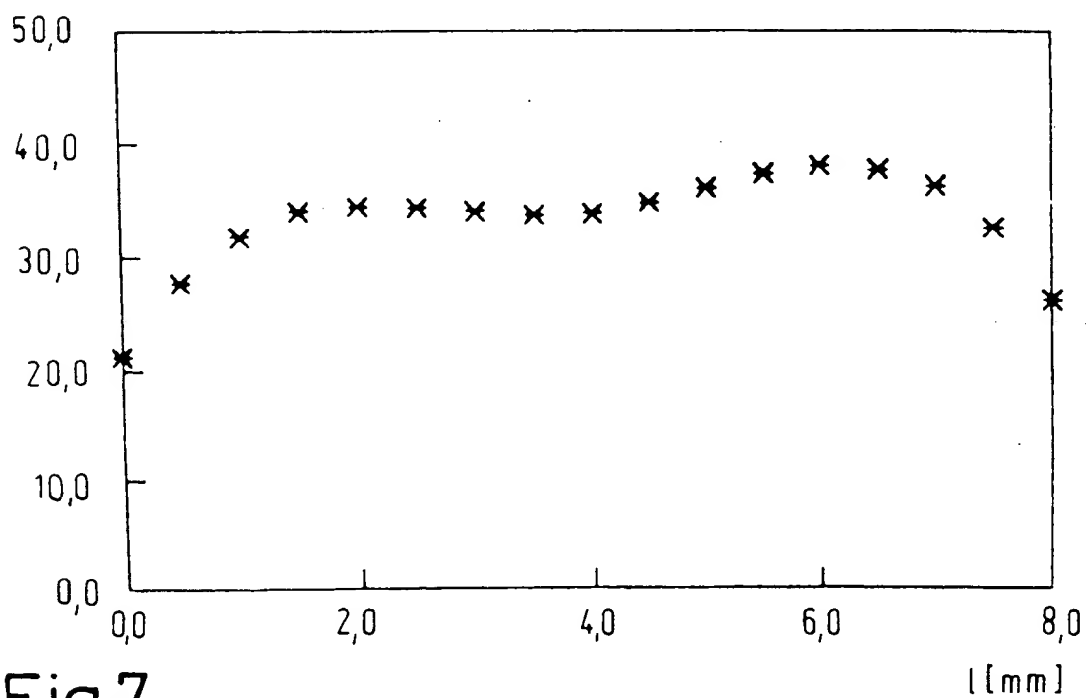


Fig. 7



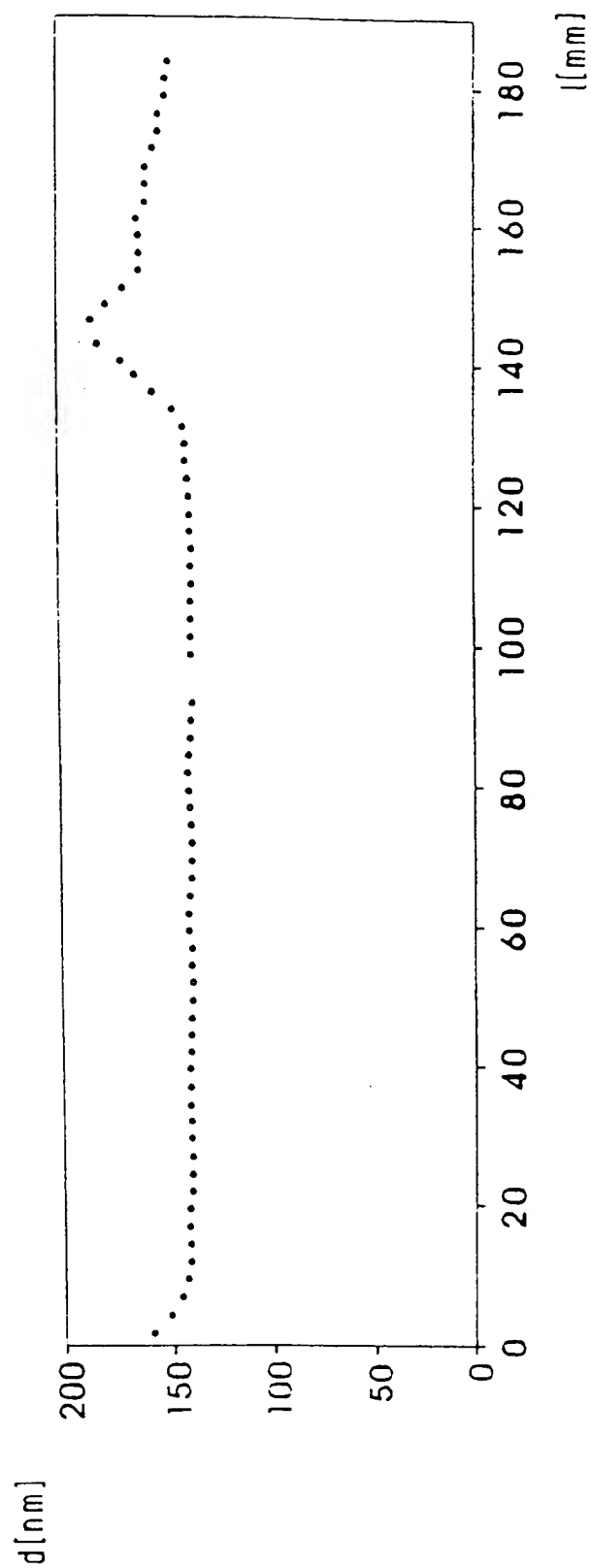


Fig. 9